

DERWENT-ACC-NO: 2002-445641

DERWENT-WEEK: 200248

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of electrodes
used for a polymer electrolyte
membrane electrolytic cell or
a fuel cell comprises
moistening a polymer
electrolyte membrane with solvent or
solvent vapor, applying
thixotropic screen printing
pastes, and tempering

INVENTOR: ROHLAND, B; ROTH, B

PRIORITY-DATA: 2000DE-1044857 (September 11, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE
LANGUAGE		MAIN-IPC
DE 10141647 A1		April 25, 2002
N/A	004	H01M 004/88

INT-CL (IPC): H01M004/88

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10141647A ✓

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of electrodes comprises
moistening a polymer electrolyte
membrane with solvent or solvent vapor; applying
thixotropic screen printing
pastes to the cathode side and the anode side of

the membrane by screen printing, in which both pastes contain a precious metal catalyst powder, carbon powder as catalyst support, polymer electrolyte and a solvent mixture of water and organic solvent; and tempering both sides of the membrane to remove solvent and forming abrasion-resistant porous electrode layers.

DETAILED DESCRIPTION - Preferred Features: The screen printing pastes are produced by dispersing precious metal catalyst powder and carbon powder in a polymer electrolyte solution in the solvent mixture with stirring and under the action of ultrasound.

USE - Used for a polymer electrolyte membrane electrolytic cell or a fuel cell (claimed).

ADVANTAGE - A homogeneous uniform electrode layer thickness is guaranteed.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 41 647 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
H 01 M 4/88

②① Aktenzeichen: 101 41 647.4
②② Anmeldetag: 24. 8. 2001
④③ Offenlegungstag: 25. 4. 2002

DE 101 41 647 A 1

⑥⑧ Innere Priorität:
100 44 857. 7 11. 09. 2000

⑦① Anmelder:
Gesellschaft für Angewandte Technik mbH
Greifswald, 17489 Greifswald, DE

⑦④ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑦② Erfinder:
Rohland, Bernd, Dr., 10717 Berlin, DE; Roth,
Barbara, Dipl.-Ing., 17491 Greifswald, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Elektroden für PEM-Brennstoffzellen sowie PEM-Elektrolysezellen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Polymer-Elektrolyt-Membran(PEM)-Zellen, umfassend die Schritte

a) Befeuchten der PEM mit Lösungsmittel oder Lösungsmitteldampf,

b) beidseitiges Bedrucken der befeuchteten PEM mittels Siebdruck mit einer thixotropen Siebdruckpaste für die Kathodenseite einerseits sowie einer thixotropen Siebdruckpaste für die Anodenseite andererseits, wobei die Siebdruckpasten jeweils Edelmetall-Katalysatorpulver, Kohlepulver als Katalysatorträger, Polymer-Elektrolyt (PE) und eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel enthalten, und

c) Tempern der beidseitig bedruckten PEM zur Entfernung von Lösungsmittel unter Ausbildung abriebfester poröser Elektroden-schichten auf der PEM.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung sehr homogener und gleichmäßiger Elektroden-schichten.

DE 101 41 647 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Zellen sowie die Verwendung der so hergestellten Elektroden für eine PEM-Brennstoffzelle oder eine PEM-Elektrolysezelle. PEM-Brennstoffzellen sowie PEM-Elektrolysezellen dienen der effizienten und umweltschonenden Erzeugung von Wärme und elektrischer Energie sowie der Anwendung der Wasserstofftechnologie. Eine Basiskomponente solcher Zellen ist eine Elektrode-PEM-Elektrode-Verbundeinheit, welche bei PEM-Brennstoffzellen aus Wasserstoffanode-PEM-Luftkathode oder Methanolanode-PEM-Luftkathode, und bei PEM-Elektrolysezellen aus Wasserstoffkathode-PEM-Sauerstoffanode oder Luftkathode-PEM-Sauerstoffanode bestehen kann.

Stand der Technik

[0002] Es ist bekannt, daß man Luftkathoden und Wasserstoffanoden durch Heißpressen einer 20 µm dünnen Platin/Kohlenstoff-Polymer-Elektrolyt(Pt/C-PE)-Schicht herstellen kann, die auf einem Teflon-Blank erzeugt wurde. Hierbei handelt es sich jedoch um ein Laborverfahren, das den Nachteil aufweist, partielle Pyrolyseprodukte in den Elektroden zu erzeugen, die umständlich entfernt werden müssen, beispielsweise durch Auskochen.

[0003] Weiterhin ist bekannt, daß man Methanolanoden durch Aufsprühen einer Pt/Ru-PE-Lösemitteltinte direkt auf die in einem Rahmen eingespannte PEM mit anschließendem Tempern bei 130°C herstellen kann. Gleiches gilt für Pt-PE-Kathoden. Dieses Verfahren erfordert jedoch einen erhöhten Pt/Ru- bzw. Pt-Verbrauch und garantiert keine gleichmäßige Schichtdicke der Elektroden.

[0004] Außerdem ist bekannt, daß man gleichmäßige Schichtdicken durch Siebdruck von Pasten auf Folien herstellen kann. Entsprechende Siebdruckpasten enthalten Feststoffanteile von größer 50% und Dispersionsmittel, die nur bei höherer Temperatur als der gewöhnlich angewandten Temperatur von 130°C bzw. durch anschließendes Auskochen entfernt werden können. Andernfalls ist die Funktion des Edelmetallkatalysators der Elektroden nicht gewährleistet, weil dieser durch nicht vollständig entfernbare Zusatzstoffe, wie Dispersionsmittel, zur Elektrodenpaste vergiftet wird. Siebdruckfähige Pasten aus Pt/Ru-, Pt- oder Ir-PE lassen sich ohne schädliche Zusatzstoffe bislang nicht herstellen, da infolge des geringen Feststoffanteils nur eine Tinten-Suspension entsteht. Ursache dafür ist die nicht vorhandene Thixotropie derartiger Edelmetall/PE-Suspensionen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur serienmäßigen und kostengünstigen Herstellung von Elektroden für PEM-Zellen vorzusehen, welches die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und insbesondere eine homogene und gleichmäßige Elektroden-Schichtdicke gewährleistet.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Elektroden für eine PEM-Brennstoffzelle oder eine PEM-Elektrolysezelle.

[0008] Erfindungsgemäß hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es möglich ist, das an sich bekannte und produktive Siebdruckverfahren zur Herstellung von Elektroden für PEM-Zellen einzusetzen, sofern es gelingt, thixotrope Siebdruckpasten für die Elektroden vorzusehen. Hierbei hat sich gemäß der Erfindung weiterhin gezeigt, daß zum Teil extrem thixotrope Siebdruckpasten erhalten werden durch Dispergieren von Edelmetall-Katalysatorpulver, Kohlepulver als Katalysatorträger und Polymer-Elektrolyt in einer Lösungsmittelmischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel. Gemäß der Erfindung werden die thixotropen Siebdruckpasten vorzugsweise durch Dispergieren von Edelmetall-Katalysatorpulver und Kohlepulver in einer PE-Lösung in der Lösungsmittelmischung mittels Rühren unter Ultraschalleinwirkung hergestellt. Die hierbei erhaltene Paste bleibt nach dem Rühren steif, verflüssigt sich jedoch wieder unter Druckeinwirkung.

[0009] Als Edelmetall für das Katalysatorpulver werden die herkömmlicherweise eingesetzten Edelmetalle eingesetzt, insbesondere Platin, Iridium, Rhutenium oder Legierungen hiervon als auch ternäre Platinlegierungen. Die Auswahl der Edelmetall-Katalysatorpulver richtet sich nach der Art der herzustellenden Brennstoffzelle oder Elektrolysezelle. Solche Katalysatorpulver sind im Handel erhältlich und weisen beispielsweise eine innere Oberfläche nach BET von 25 bis 75 m²/g auf. Die Teilchengröße kann unterschiedlich sein, liegt jedoch typischerweise im Bereich von etwa 1 µm.

[0010] Als Kohlepulver wird vorzugsweise ein solches mit einer größeren inneren Oberfläche, vorzugsweise einer inneren Oberfläche nach BET von 200 bis 250 m²/g eingesetzt, wobei die Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 2,0 µm liegen kann. Auch solche Kohlepulver sind im Handel erhältlich.

[0011] Als fester Polymer-Elektrolyt (PE) für die Anwendung in Brennstoffzellen hat sich insbesondere Perfluorethylenpolysulfonsäure bewährt, das im Handel unter der Bezeichnung Nafion® in Folien- oder Schnipselform oder auch als 5-20 gewichtsprozentige Lösung in beispielsweise Ethanol/Isopropanol/Wasser erhältlich ist. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese PE-Materialien beschränkt. Andere PE-Materialien, wie Polysulfone, können ebenfalls eingesetzt werden.

[0012] Der Feststoffanteil der erfindungsgemäß eingesetzten thixotropen Siebdruckpasten liegt vorzugsweise im Bereich von 25 bis 40 Gew.-%. Hierbei betragen die Anteile des Katalysatorpulvers und Kohlepulvers vorzugsweise jeweils 5 bis 50%, weiter vorzugsweise etwa 30%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Gesamtfeststoffgehaltes der Siebdruckpaste. Zur Erzielung einer Siebdruckpaste mit guter Eignung beträgt das Gewichtsverhältnis von Katalysatorpulver zu Polymer-Elektrolyt vorzugsweise etwa 1 : 1 bis 1 : 2. Der Gesamtfeststoffgehalt einer typischen Siebdruckpaste beträgt beispielsweise 30 Gew.-%, wobei jeweils gleiche Teile auf Katalysatorpulver, Kohlepulver und Polymer-Elektrolyt entfallen. Anstelle eines Kohlepulvers kann auch ein mit Edelmetall beschichtetes Kohlepulver, beispielsweise ein Kohlepulver mit geringer Platinbelegung verwendet werden.

[0013] Die Lösungsmittelmischung der Siebdruckpaste besteht aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel. Als organisches Lösungsmittel eignen sich aliphatische Alkohole und Ester niedrigmolekularer Carbonsäuren, insbesondere eine Ethanol/Isopropanol-Mischung. Der Wasseranteil in der Lösungsmittelmischung kann 20 bis 50 Vol.-% betragen. Die Auswahl des aliphatischen Alkohols bzw. des Mischungsverhältnisses der organischen Lösungsmittel zueinander bzw. von organischem Lösungsmittel zu Wasser

richtet sich nach der Art und Menge der für die Siebdruckpaste zu verwendenden Ausgangsmaterialien sowie des erwünschten Thixotropiegrades. Die optimale Auswahl der Lösungsmittelmischung kann vom Fachmann anhand von Routineversuchen ermittelt werden.

[0014] Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die PEM vor dem Siebdrucken mit Lösungsmittel oder Lösungsmitteldampf befeuchtet wird. Dies ermöglicht ein verziehungsfreies Siebdrucken auf der PEM. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine trockene PEM Lösungsmittel, wie Alkohol, Dispersionsmittel oder Wasser aufsaugt und dabei quillt. Bei einseitiger Berührung der PEM mit Lösungsmittel wird daher ein Verziehen und Welligwerden der PEM verursacht, wodurch ein konturgenauer Siebdruck unmöglich wird. Durch das erfindungsgemäß angewandte, vorausgehende Befeuchten wird jedoch das Ansaugen der Siebdruckschicht ohne starke Quellung der PEM ermöglicht. Vorzugsweise wird für das Befeuchten der PEM das gleiche organische Lösungsmittel wie für die Siebdruckpasten eingesetzt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei die PEM in einem Lösungsmitteldampf definiert quellengelassen.

[0015] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird weiterhin vorzugsweise so vorgegangen, daß beim Siebdrucken zuerst eine Seite der PEM bedruckt wird, danach die einseitig bedruckte Membran an der Luft getrocknet und anschließend die andere Seite bedruckt wird.

[0016] Im Anschluß an das Siebdrucken wird die beidseitig bedruckte PEM erfindungsgemäß einer Temperung unterzogen, zur Entfernung von Lösungsmittel und unter Ausbildung abriebfester, poröser Elektrodenschichten. Beim Verdampfen des Lösungsmittels versintern die Katalysatorpartikel miteinander und mit den Kohlepartikeln, wobei auf diese poröse Kohle-Katalysator-Sinterschicht ein Film aus dem gelösten Polymer-Elektrolyt der Paste aufzieht und sich mit der PEM verbindet. Die hierbei erzielten abriebfesten, porösen Elektrodenschichten zeigen gute Elektronenleitfähigkeit der Kohle-Katalysator-Sinterschicht sowie gute Protonenleitfähigkeit in dem die Kohle-Katalysator-Partikel umhüllenden PE-Film einschließlich der Verbindung PE-Film/PEM.

[0017] Das Tempern wird vorzugsweise bei Temperaturen von 120°C bis 140°C, weiter vorzugsweise etwa 130°C, während eines Zeitraums von 5 bis 30 Minuten, weiter vorzugsweise 15 bis 25 Minuten, im Vakuum durchgeführt. Bei diesen Temperaturen erfolgt gleichzeitig eine Umwandlung des Polymer-Elektrolyts in eine wasserunlösliche Form, welche für die Anwendung in Brennstoffzellen und Elektrolysezellen erforderlich ist. Vorzugsweise erfolgt das Tempern bei den angegebenen Temperaturen mittels Infrarot-Strahlern.

[0018] Das erfindungsgemäße Befeuchtungs-Siebdruck-Temperverfahren ermöglicht somit die Herstellung abriebfester, hochporöser Elektroden mit Elektronenleitung durch das Edelmetall und die Kohle sowie Protonenleitung durch die PE-Filme bis zur PEM. Die Elektrodenschichtdicken betragen üblicherweise 10 bis 20 µm, vorzugsweise etwa 10 ± 1 µm.

Ausführungsbeispiel

[0019] Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel zur Herstellung einer Pt-C/PE-Membran/Pt-Ru-C-Direkt-Methanolbrennstoffzelle erläutert werden.

[0020] Der auf Zellgröße von 5–15 cm passend geschnittene PE-Membranstreifen wird eine Stunde bei 25°C in einer Befeuchtungskammer in Ethanol/Isopropanol-Dampf quellengelassen und danach in einen Siebdruckautomaten

ingelegt der mit zwei Elektrodenpasten gefüllt ist: Pt-Kohle-PE-Paste für die Kathode und Pt/Ru-Kohle-PE-Paste für die Anode.

[0021] Beide Pasten werden durch Dispergieren von feinstem Pt-Katalysatorpulver oder Pt/Ru-Katalysatorpulver mit Katalysatorträger-Kohlepulver in 5%iger PE-Lösung mittels Rühren und Ultraschall so hergestellt, daß nach dem Rühren eine steife Paste entsteht.

[0022] Nach dem kathodenseitigen Druck wird der mehrfach bedruckte PE-Membranstreifen nach 3 Minuten an Luft gewendet und anodenseitig mit Pt/Ru-Kohle-PE-Paste bedruckt.

[0023] Danach werden die nun fertigen PEM-Zelleinheiten auf dem Zellstreifen auf Größe geschnitten, zwischen porösen Sinterkorundplatten platziert und 25 Minuten mittels IR-Strahler bei 130°C unter Vakuum getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, bei dem die PEM-Zelleinheiten zwischen den Sinterkorundplatten verbleiben, werden sie mit Kohle-Diffusionslagen, Bipolarplatten, Endplatten und Gaszuführungen zur PEM-Brennstoffzelle montiert. Die erhaltenen Elektrodenschichten waren sehr homogen und wiesen eine gleichmäßige Schichtdicke auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Zellen, umfassend die Schritte

- a) Befeuchten der PEM mit Lösungsmittel oder Lösungsmitteldampf,
- b) beidseitiges Bedrucken der befeuchteten PEM mittels Siebdruck mit einer thixotropen Siebdruckpaste für die Kathodenseite einerseits sowie einer thixotropen Siebdruckpaste für die Anodenseite andererseits, wobei die Siebdruckpasten jeweils Edelmetall-Katalysatorpulver, Kohlepulver als Katalysatorträger, Polymer-Elektrolyt (PE) und eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel enthalten, und
- c) Tempern der beidseitig bedruckten PEM zur Entfernung von Lösungsmittel unter Ausbildung abriebfester poröser Elektrodenschichten auf der PEM.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die thixotropen Siebdruckpasten durch Dispergieren von Edelmetall-Katalysatorpulver und Kohlepulver in einer PE-Lösung in der Lösungsmittelmischung mittels Rühren unter Ultraschalleinwirkung hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei Edelmetall-Katalysatorpulver aus Platin, Iridium, Rhutenium oder Legierungen hiervon eingesetzt werden.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei als organische Lösungsmittel für die Siebdruckpasten aliphatische Alkohole und Ester niedrigmolekularer Carbonsäuren eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als organisches Lösungsmittel eine Ethanol/Isopropanol-Mischung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei beim Schritt a) die PEM in einem Lösungsmitteldampf quellen gelassen wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei für das Befeuchten der PEM das gleiche organische Lösungsmittel wie für die Siebdruckpasten eingesetzt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei beim Schritt b) zuerst eine Seite

der PEM bedruckt wird, danach die einseitig bedruckte Membran an der Luft getrocknet und anschließend die andere Seite bedruckt wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Tempern beim Schritt c) bei Temperaturen von 120°C bis 140°C, vorzugsweise etwa 130°C, während eines Zeitraums von 5 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 bis 25 Minuten, im Vakuum durchgeführt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Tempern beim Schritt c) mittels Infrarot-Strahlern erfolgt.

11. Verwendung einer gemäß den vorangehenden Ansprüchen hergestellten Elektrode für eine PEM-Brennstoffzelle oder eine PEM-Elektrolysezelle.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65